

## INTERACCION METAL-SOPORTE Y RELACIONES HC:OT:HT

José O. Hernández, Eduardo A. Choren  
Laboratorio de Superficies  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia

(Al Libertador Simón Bolívar,  
en el Bicentenario de su nacimiento)

### RESUMEN

Se estudió la interacción metal soporte para catalizadores de Pt/eta-Alúmina en función de las variaciones de las relaciones de quimisorción Hidrógeno quimisorbido (HC): Título de oxígeno (OT) : Título de hidrógeno (HT). Los catalizadores estudiados fueron preparados por impregnación con ácido cloroplatínico y Nitrato Diaminplatino siendo las determinaciones HC OT y HT efectuados mediante técnicas de pulso en una instalación en flujo con Ar (Linde UHP) como gas portador. Se pudo constatar que HC está por debajo de los valores generalmente reportados en la literatura (HC: OT: HT= 1:1.5:3) y que además en determinaciones sucesivas sobre la misma muestra el primer OT es inferior a las subsiguientes. Se discuten estos resultados en función de la existencia de una interfase Pt-Alúmina impedida de quimisorber hidrógeno, la cual puede corresponder a una aleación Pt-Al o una interfase  $Pt_x-Al_2O_{3-x}$ .

### ABSTRACT

The metal-support interactions in Pt/eta-alumina was studied as a function of the change in the relations chemisorbed hydrogen (HC): oxygen titration (HT). The catalysts were prepared by impregnation with chloroplatinic acid and diammineplatinum nitrate. The HC, OT and HT determinations were carried out by pulse method with Ar as carrier.

The HC values obtained are below the values usually reported (HC:OT:HT = 1:1.5:3). The first OT value is always lower than that successive ones. These results are interpreted as the effect of the existence of an interface Pt-alumina that can not adsorb hydrogen, which could correspond to a Pt-Al alloy or an interface  $Pt_x-Al_2O_{3-x}$ .

### INTRODUCCION

Los catalizadores a base de metales soportados son ampliamente utilizados industrialmente. Entre las razones más importantes que determinan su uso se encuentran los altos porcentajes de Metal Expuesto, lo cual se puede alcanzar con relativa fa-

cilidad. En los últimos años se ha dedicado considerable esfuerzo para caracterizar dichos catalizadores, estableciéndose que las funciones del metal y del soporte no pueden separarse con facilidad. Se ha reconocido que el soporte juega un rol vital cuando estos catalizadores actúan como catalizadores bifuncionales. En este trabajo se estudian los fenómenos de interacción metal-soporte para catalizadores Pt- eta alúmina en base a determinaciones de HC (Hidrógeno Quimisorbido), OT ( Título de Oxígeno) y HT (Título de Hidrógeno). Desorción a Temperatura Programada (TPD) de Hidrógeno e Hidrogenación de Etileno

### PROCEDIMIENTO

El desarrollo del trabajo consistió en considerar resultados obtenidos en trabajos anteriores sobre HC, OT y HT. La Tabla N°1 presenta resultados de HC, OT y HT obtenidos para un catalizador de 0.85% en peso de platino preparado por impregnación de Eta-Alúmina con ácido cloroplatínico (1). Los resultados de la Tabla N°2 fueron obtenidos para un catalizador de 0.62% en peso de Platino preparado por impregnación de Eta-Alúmina con solución amoniacal de Nitrato Diamin Platino (II) (2). Asimismo en la discusión de la naturaleza de la interacción metal soporte se consideraron trabajos de Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (3) y actividad de Hidrogenación de Etileno (2).

### INTERACCION METAL-SOPORTE

#### 1. SPILL-OVER DE HIDROGENO

El fenómeno de Spill-over de Hidrógeno (4) - Hidrógeno - disociado sobre partículas metálicas migra a otra fase del catalizador que posee sitios aceptores de Hidrógeno-representa uno de los hechos experimentales más relevantes de la interacción entre metal y soporte.

Teichner y Colaboradores (5) idearon un novedoso sistema de reacción que les permitió estudiar el fenómeno de Spill over de Hidrógeno para catalizadores de Pt-Alúmina y Ni-Alúmina. Detectaron que el Hidrógeno transferido de un catalizador de Pt-Alúmina a una Alúmina-el catalizador era luego retirado-modificaba la superficie de esta de tal for-

ma que permanecía activa en reacciones de Hidrogenación de olefinas aún luego de removido el Hidrógeno transferido.

Kramer y Andre (6) estudiaron el Spill over de Hidrógeno sobre una alúmina, utilizando la Técnica de Desorción a Temperatura programada (TPD). Asociaron el pico desorbido a 480°C al Hidrógeno transferido y depositado disociativamente o en otras palabras al Spill over de Hidrógeno.

Anderson et al (7) procedieron a estudiar mediante Técnicas TPD la adsorción de Hidrógeno sobre catalizadores de Platino y Platino-Oro soportado, encontrando diagramas TPD diferentes a los de Kramer y Andre (6). Sin embargo asignan asimismo, luego de una resolución calculada de un pico con cola considerable, a un pico a 700-750°K, con el Spill over de Hidrógeno, poniendo de acuerdo sus resultados de esta forma con los de los autores citados anteriormente.

En uno de nuestros trabajos (3) procedimos a estudiar la adsorción de Hidrógeno sobre catalizadores de Pt soportado sobre Alúmina. Se pudo constatar que:

- Aparecían 2 picos característicos (aproximadamente a 100°C y 400°C, dependiendo del programa de temperatura empleado, identificados como  $\gamma$  y  $\delta$  por Tsuchiya et al (8) y asociados a Hidrógeno adsorbido disociativamente.

- Se producía un aumento significativo en la adsorción en función del tiempo para los sitios tipo  $\gamma$ .

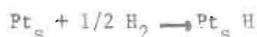
- Las variaciones del porcentaje de metal expuesto producían cambios substanciales en la adsorción en sitios tipo  $\gamma$ . El  $\gamma$ -Hidrógeno era mayor cuando el porcentaje del metal expuesto era mayor.

Asimismo, estudiando la reacción de hidrogenación de Etileno sobre Hidrógeno preadsorbido (2) observábamos que el Hidrógeno adsorbido en sitios  $\gamma$  participaba principalmente en dicha reacción. Si añadimos a este hecho lo encontrado por Teichner y Colaboradores (5) en relación a la actividad de hidrogenación de Alúmina podríamos concluir que existen sitios activos para la hidrogenación en la Alúmina asociados a sitios tipo  $\gamma$ . En consecuencia el Hidrógeno que aparece en el pico  $\gamma$  tiene que estar asociado estrechamente con el soporte. Esto estaría de acuerdo con los diagramas TPD de Hidrógeno obtenidos por Kramer y Andre para Alúmina quienes también detectan el pico  $\gamma$ . El pico  $\delta$  en consecuencia estaría asociado con el Hidrógeno adsorbido sin la participación del metal, es decir no vinculado al fenómeno de Spill over.

#### 11. RELACIONES HC: OT: HT.

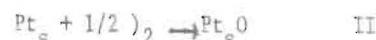
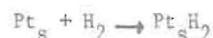
Benson y Boudart (a) estudiando la determinación del porcentaje de metal expuesto mediante la titulación de Oxígeno quimisorbido con Hidrógeno propusieron el siguiente esquema de reacciones su-

perficiales.



a una relación HC (Hidrógeno quimisorbido) OC (Oxígeno quimisorbido); HT (Título de Hidrógeno) = 1:1:3.

Mears y Hansford (10) reinvestigando la Técnica de Titulación propusieron el siguiente esquema



$Pt_s + 2H_2 \rightarrow Pt_s H_2 + H_2O$ , dando origen a una relación HC: OC: HT = 2:1:4.

Wilson y Hall (11) demostraron que la relación puede variar entre los valores dados por los autores anteriormente citados, de acuerdo a las temperaturas de tratamiento en hidrógeno lo que produciría sinterización.

Prasad, Murthy y Menon (12) encuentran que la quimisorción de Hidrógeno aumenta después de cada tratamiento de Oxígeno, estabilizándose después de varias secuencias OT-HT. La estequiometría HC: OC: HT = 1:1:3, se encuentra sólo recalculando HC, OC a partir de HT u OT. Cuando HC u OC se determinan sobre catalizadores frescos reducidos no se observa una estequiometría constante.

Según Dawson y Peng (13) no todo el Oxígeno adsorbido sobre Platino es reactivo con Hidrógeno - aproximadamente un 20% permanece sobre la superficie. Este Oxígeno no reducido estabiliza la capa de agua adsorbida tal que esta no se desorbe de la superficie completamente hasta 300°K en contraste con Platino limpio de la cual el agua se desorbe a 150°K. La gran disminución de la función trabajo producida por el agua adsorbida indica que la capa formada por esta es electropositiva. Esto es consistente con una estructura en la cual la molécula se liga a través del átomo de Oxígeno con los átomos de Hidrógeno fuera de la superficie.

En relación a las diferencias sobre la correcta estequiometría HC:OC:HT cuando se preadsorbe Oxígeno sobre Platino, los autores citados (13) en base a que no todo el Oxígeno es removido por Hidrógeno, manifiestan que el método de titulación puede conducir a errores significativos cuando se utiliza para determinar porcentaje de metal expuesto.

Resulta de interés de recalcar que la situación resulta diferente cuando se titula con Oxígeno Hidrógeno preadsorbido.

Observando las Tablas 1 y 2 podemos constatar que la quimisorción de Hidrógeno (HC) es baja com-

parada con OT y HT, no ajustándose a las estequiometrías del esquema I o II. Si consideramos que el tiempo de limpieza es conveniente (40 min a temp. de reducción en corriente de Argón 35 ml/min), el déficit en la adsorción de Hidrógeno puede atribuirse a cambios que tienen lugar sobre la superficie del soporte o en la interface metal - soporte. Weller y Montagna (14) han detectado quimisorción de Hidrógeno sobre eta y gamma Alúmina a altas temperaturas.

Table Nº 4.

Hydrogen adsorption (HC), Oxygen titer (OT), and Hydrogen titer (HT), for 0.85 wt. % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalyst was prepared by impregnation with H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(aq.).

REDUCTION CONDITIONS		HC Nml/g cat.	OT Nml/g cat.	HT Nml/g cat.
Time (hr)	Temp. K			
6	573	0.192	0.323	0.675
			0.326	0.685
			0.317	0.667
6	773	0.159	0.326	0.675
			0.342	0.726
			0.349	0.748
3	1.023	0.0786	0.263	0.514
			0.271	0.564
			0.274	0.465

Table Nº 5.

Hydrogen adsorption (HC), Oxygen titer (OT), and Hydrogen titer (HT) for 0.62 wt. % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalyst was prepared by impregnation with DiamminePlatinum (II) Nitrate.

REDUCTION CONDITIONS		HC Nml/g cat.	OT Nml/g cat.	HT Nml/g cat.
Time (hr)	Temp. K			
6	673	0.050	0.270	0.568
			0.280	0.604
			0.289	0.619
4	773	0.072	0.264	0.524
			0.272	0.568
			0.274	0.580
2	973	0.021	0.207	0.400
			0.222	0.401
			0.204	0.403

Es posible también observar en las tablas mencionadas que las relaciones OT, HT van aumentando significativamente con cada ciclo de titulación. Si consideramos los resultados de Dautzenberg y Wolters (15) y Den Otter y Dautzenberg (16) y su suposición que al reducir con Hidrógeno catalizadores de Platino-Alúmina a temperaturas elevadas se forma un complejo superficial Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>, la atmósfera de Oxígeno puede producir dos efectos:

1. Descomponer el complejo.
2. Reaccionar con el Hidrógeno quimisorbido sobre la superficie de platino, formando agua y saturando con Oxígeno la superficie metálica.

El modelo de este proceso puede ser visualizado en las Figuras 1, 2, 3 y 4.

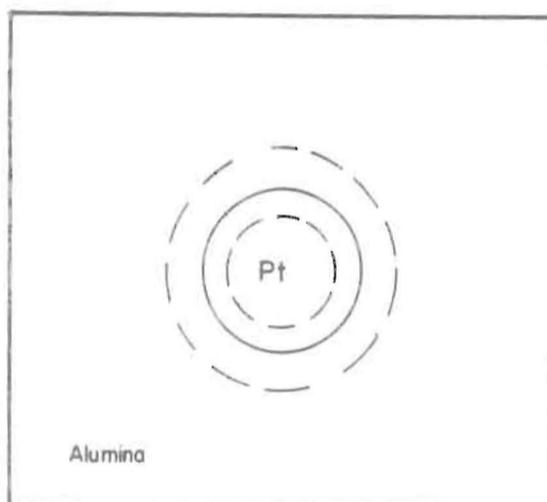


Fig. Nº 1.- Interfase Platino-Alumina. se muestra la zona de formación del complejo Platino Alumina.

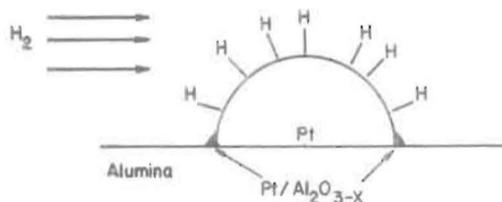


Fig. Nº 2.- Platino inaccesible al hidrógeno durante la quimisorción de Hidrógeno a temperatura ambiental.

REFERENCIAS

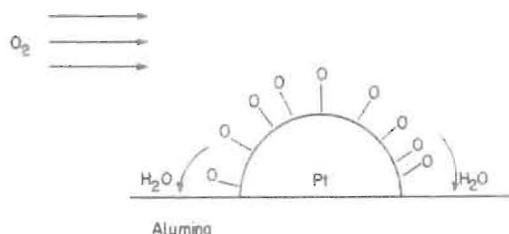


Fig. N° 3. - Título de oxígeno a temp. ambiente.  
La capacidad de quimisorción de Hidrógeno es restituida debido a la influencia del oxígeno

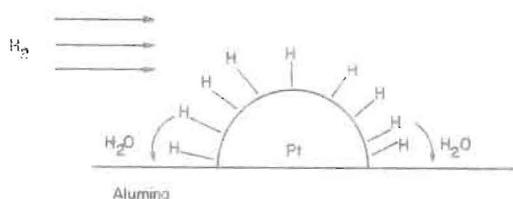


Fig. N° 4. - Título de Hidrógeno a temperatura ambiente después de la estabilización de la superficie debido al título de Oxígeno.

CONCLUSIONES

La aparición de diferencias entre la quimisorción de Hidrógeno (HC), Título de Oxígeno (OT) o Título de Hidrógeno (HT) obedecen a resultados de interacción Metal-soporte para catalizadores de Platino-Alúmina.

La Técnica de Desorción a Temperatura programada (TPD) resultan eficaces para la detección del spill over de Hidrógeno, existiendo sin embargo, discrepancias en la asignación de los picos de los diagramas TPD a dicho fenómeno.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el soporte financiero parcial del FONINVES (Proyecto A-32).

1. CHOREN EDUARDO, HERNANDEZ JOSE O., ARTEAGA ARNEDO, ZAMBRANO DICSON. "Metal Expuesto sobre Eta-Alúmina impregnada con ácido cloroplátnico". Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
2. HERNANDEZ JOSE O., CHOREN EDUARDO, MEJIAS OMAR J., MENDOZA LUIS A., "Metal Expuesto sobre Eta-Alúmina impregnada con Nitrito Diamin Platino". Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.
3. HERNANDEZ JOSE O., CHOREN EDUARDO A. "Desorción a Temperatura programada (TPD) en la caracterización de Metales Soportados. Presentado para su publicación en la Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, Maracaibo. Venezuela.
4. SERMON P. A., BOND G. C. "Hydrogen Spillover" Cat. Rev. 8 (2), 211-239 (1973).
5. TEICHNER S. J., MAZABRARD A. R., PAJONK G., GARDES G. E., HOANG - VAN E., "Hydrogen Spillover in Catalytic Reactions. I. Activation of Alúmina". Jour. Coll. Interface Sci., 58 (1), 88-99, (1977).
6. KRAMER R., ANDRE M. "Adsorption of Atomic Hydrogen on Alúmina by Hydrogen Spillover". J. Cat. 58, 287-295(1979).
7. ANDERSON J. R., FOGER K., BREAKSPERS R. J. "Adsorption and Temperature Programmed Desorption of Hydrogen with Dispersed Platinum and Platinum Gold Catalysts". J. Cat. 57, 458-475(1979).
8. TSUCHIYA S., AMENOMIYA Y., CVETANOVIC R. J. "Study of Metal Catalysts by Temperature Programmed Desorption - II Chemisorption of Hydrogen on Platinum". J. Cat. 19, 245-255 (1970).
9. BENSON J. E., BOUDART M. "Hydrogen-Oxygen Titration Method for the Measurement of Supported Platinum Surface Areas". J. Cat. 4, 704-710 (1965).
10. MEARS D. E., HANSFORD R. C. "The Stoichiometry for Hydrogen Titration of Oxygen on Supported Platinum". J. Cat. 9, 125-134 (1967).
11. WILSON G. R., HALL W. K. "Studies of the Hydrogen held by Solids XVIII Hydrogen and Oxygen Chemisorption on Alúmina and Zeolite-Supported Platinum". J. Cat. 17, 190-206(1970)
12. PRASAD J., MURTHY K. R., MENON P. G. "The Stoichiometry of Hydrogen-Oxygen titrations on Supported Platinum Catalysts". J. Cat. 52, 515-520 (1978).
13. DAWSON P. T., PENG Y. K. "The Adsorption, De-

- sorption and Exchange Reactions of Oxygen, Hydrogen and Water on Platinum Surfaces". *Surface Sci.*, 92, (1980) 1-13.
14. WELLER S. W., MONTAGNA A. "Studies of Alúmina I. Reaction with Hydrogen at elevated temperatures". *J. Cat.* 21, 303-311. (1971).
15. DAWTZENBERG I. M., WOLTERS H. B. M. "State of Dispersion of Platinum in Alúmina - Supported Catalysts". *J. Cat.* 51,26-39 (1978).
16. DEN OTTER G. J., DAUTZENBERG F. M. "Metal-Support Interaction in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". *J. Cat.*, 53, 116-125 (1978).

Recibido el 3 de marzo de 1982